

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/000600

International filing date: 19 January 2005 (19.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-091048  
Filing date: 26 March 2004 (26.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 14 April 2005 (14.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

21.02.2005

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日      2 0 0 4 年    3 月 2 6 日  
Date of Application:

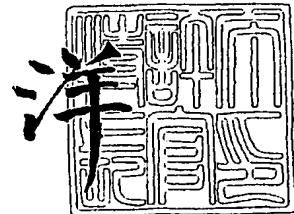
出 願 番 号      特 願 2 0 0 4 - 0 9 1 0 4 8  
Application Number:  
[ST. 10/C]:      [ J P 2 0 0 4 - 0 9 1 0 4 8 ]

出    願    人      旭化成ケミカルズ株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 5 年    3 月 3 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 X1040330  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C08L 59/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成ケミカルズ株式会社内  
    【氏名】 園部 健矢  
【発明者】  
    【住所又は居所】 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成ケミカルズ株式会社内  
    【氏名】 谷村 徳孝  
【特許出願人】  
    【識別番号】 303046314  
    【氏名又は名称】 旭化成ケミカルズ株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100116713  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 酒井 正己  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100094709  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 加々美 紀雄  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100117145  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 小松 純  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 165251  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0314744

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

ポリアセタール樹脂 (A) 100 質量部に対して、カルシウムの無機化合物 (B) 0.1 ~ 100 質量部、ポリアルキレングリコール (C) 0.1 ~ 10 質量部含有し、酸性物質との接触がある成形部品に用いられることを特徴とするポリアセタール樹脂組成物。

**【請求項 2】**

カルシウムの無機化合物 (B) が炭酸カルシウム (D) であることを特徴とする請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

**【請求項 3】**

炭酸カルシウム (D) が、平均粒径において  $0.01 \mu\text{m} \sim 1 \mu\text{m}$  であり、かつ粒子の平均長径 (L) と粒子の平均短径 (d) の比である平均アスペクト比 ( $L/d$ ) が 3 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のポリアセタール樹脂組成物。

**【請求項 4】**

炭酸カルシウム (D) が球状、立方体状、直方体状、不定形およびこれらの混合物であることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載のポリアセタール樹脂組成物。

**【請求項 5】**

炭酸カルシウム (D) が耐酸性ポリアセタール樹脂組成物中、最大凝集粒子径において、 $5 \mu\text{m}$  以下で分散していることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載のポリアセタール樹脂組成物。

**【請求項 6】**

ポリアルキレングリコール (C) がポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリコールであることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載のポリアセタール樹脂組成物。

**【請求項 7】**

ポリアルキレングリコール (C) が平均分子量で  $6000 \sim 45000$  であることを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載のポリアセタール樹脂組成物。

**【請求項 8】**

酸性物質との接触がある成形部品がガソリン燃料またはディーゼル燃料と直接接触がある成形部品であることを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載のポリアセタール樹脂組成物。

**【請求項 9】**

請求項 1 から 8 のいずれか 1 項に記載のポリアセタール樹脂組成物を用いて得られた酸性物質との接触がある成形部品。

【書類名】明細書

【発明の名称】耐酸性ポリアセタール樹脂組成物

【技術分野】

【0001】

本発明はポリアセタール樹脂とカルシウム化合物およびポリアルキレングリコールからなる、剛性、韌性に優れ、かつ酸に対する耐性に優れた、酸性物質との接触がある成形部品に用いられるポリアセタール樹脂組成物およびその成形品に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリアセタール樹脂はその優れた剛性、強度、韌性、耐疲労性、耐薬品性及び摺動性、耐熱性等に優れ、且つその加工性が容易であることから、エンジニアリングプラスチックとして、電気機器や電気機器の機構部品、自動車部品及びその他の機構部品を中心に広範囲にわたって用いられている。例えば、自動車部品としては、強度、剛性、韌性のバランスに優れ、かつガソリン燃料透過性に優れるためにガソリンと直接接触する、燃料ポンプモジュールなどに代表される燃料搬送ユニット等の大型部品に用いられている。

【0003】

しかしながら、一般にポリアセタール樹脂は酸に対する耐性が劣る樹脂であり、成形品自体が腐食され、機械的物性が低下することが知られている。そのため、ポリアセタール樹脂の用途が制限される場合がある。例えば、近年の地球温暖化防止への寄与を目的に、ガソリン燃料車に変わって二酸化炭素排出量の少ないディーゼル燃料車を積極的に普及させようとの動きがある。ディーゼル燃料として用いられる軽油はガソリン燃料に対して硫黄含有量が多いことや最高使用温度がガソリン燃料よりも高いことから、ディーゼル燃料に直接接触する部品、例えばポンプモジュール、燃料バルブ、燃料タンクフランジ、燃料レベル計などでは従来のポリアセタール樹脂では部品が腐食され、部品として十分な耐久性が得られない場合があった。また、排水栓やシャワーヘッドなどの水回りの部品に関しても塩素等による腐食が問題となる場合があった。

【0004】

このような酸に対する耐久性を向上させることを目的として、ポリアセタール樹脂に対してヒンダードフェノール系化合物、特定のリン系安定剤、特定の窒素化合物、特定の水酸化金属又はアルコキシ金属を配合してなる組成物（特許文献1）やポリアセタール系樹脂母材中にアルカリ性添加剤を含ませた材料（特許文献2）、さらにポリアセタール樹脂に対して酸化亜鉛、ポリアルキレングリコールからなる組成物（特許文献3）などが知られている。これらは酸に対する耐久性を向上させるのに効果があるものの、各種添加剤を加えた結果、ポリアセタール樹脂のもつ剛性が低下する傾向にあり、燃料ポンプなどの大型部品に使用する場合は強度の観点から肉厚での設計となり、結果的に部品重量が増加するといった問題もあった。さらに大型部品においてはその材料の信頼性の観点からも剛性のみならず、韌性も必要な物性である。そのため、剛性、韌性に優れ、かつ酸に対する耐性に優れたポリアセタール樹脂組成物が望まれている。

【特許文献1】特許第3157579号公報

【特許文献2】特開平11-302497号公報

【特許文献3】特開2001-11284号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、剛性、韌性、酸に対する耐性等の諸特性に優れ、かつそれらのバランスに優れた、酸性物質との接触がある成形部品に用いられるポリアセタール樹脂組成物並びにその成形品を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、ポリアセタール樹脂とカ

ルシウムの無機化合物およびポリアルキレングリコールからなるポリアセタール樹脂組成物が上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

#### 【0007】

すなわち、本発明は、

- (1) ポリアセタール樹脂 (A) 100質量部に対して、カルシウムの無機化合物 (B) 0.1~100質量部、ポリアルキレングリコール (C) 0.1~10質量部含有し、酸性物質との接触がある成形部品に用いられることを特徴とするポリアセタール樹脂組成物、
  - (2) カルシウムの無機化合物 (B) が炭酸カルシウム (D) であることを特徴とする上記 (1) 記載の耐酸性ポリアセタール樹脂組成物、
  - (3) 炭酸カルシウム (D) が、平均粒径において  $0.01\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$  であり、かつ粒子の平均長径 (L) と粒子の平均短径 (d) の比である平均アスペクト比 (L/d) が3以下であることを特徴とする上記 (1) または (2) に記載の耐酸性ポリアセタール樹脂組成物、
  - (4) 炭酸カルシウム (D) が球状、立方体状、直方体状、不定形およびこれらの混合物であることを特徴とする上記 (1) から (3) のいずれかに記載の耐酸性ポリアセタール樹脂組成物、
  - (5) 炭酸カルシウム (D) が耐酸性ポリアセタール樹脂組成物中、最大凝集粒子径において、 $5\mu\text{m}$  以下で分散していることを特徴とする上記 (1) から (4) のいずれかに記載の耐酸性ポリアセタール樹脂組成物、
  - (6) ポリアルキレングリコール (C) がポリエチレングリコール、またはポリプロピレングリコールであることを特徴とする上記 (1) から (5) のいずれかに記載の耐酸性ポリアセタール樹脂組成物、
  - (7) ポリアルキレングリコール (C) が平均分子量で  $6000 \sim 45000$  であることを特徴とする上記 (1) から (6) のいずれかに記載の耐酸性ポリアセタール樹脂組成物、
  - (8) 酸性物質との接触がある成形部品がガソリン燃料またはディーゼル燃料と直接接触がある成形部品であることを特徴とする上記 (1) から (7) のいずれかに記載の耐酸性ポリアセタール樹脂組成物、
  - (9) 上記 (1) から (8) のいずれかに記載の耐酸性ポリアセタール樹脂組成物からなる酸性物質との接触がある成形部品、
- である。

#### 【発明の効果】

#### 【0008】

本発明のポリアセタール樹脂組成物及びその成形品は剛性、韌性、酸に対する耐性等の諸特性に優れ、かつそれらのバランスに優れていることから、特に酸性物質との接触がある成形部品に好適に用いることができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0009】

本発明について、以下具体的に説明する。

本発明で用いられるポリアセタール樹脂 (A) は、公知のポリアセタール樹脂であって特に限定されるものではない。例えば、ホルムアルデヒド単量体又はその3量体 (トリオキサン) や4量体 (テトラオキサン) 等のホルムアルデヒドの環状オリゴマーを単独重合して得られる実質上オキシメチレン単位のみから成るポリアセタールホモポリマーや、ホルムアルデヒド単量体又はその3量体 (トリオキサン) や4量体 (テトラオキサン) 等のホルムアルデヒドの環状オリゴマーとエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、エピクロロヒドリン、1,3-ジオキソランや1,4-ブタンジオールホルマールなどのグリコールやジグリコールの環状ホルマール等の環状エーテル、環状ホルマールとを共重合させて得られたポリアセタールコポリマーを挙げることができる。

#### 【0010】

ここで、ポリアセタールコポリマーのうち、より剛性、靱性、耐熱性のバランスに優れるといった観点から、好ましい1, 3-ジオキソラン等のコモノマーの添加量は、トリオキサン1molに対して0.1~60mol%であり、より好ましくは0.1~20mol%であり、もっとも好ましくは0.15~10mol%である。

#### 【0011】

また、ポリアセタールコポリマーとして、単官能グリシジルエーテルを共重合させて得られる分岐を有する分岐型ポリアセタールコポリマーや、多官能グリシジルエーテルを共重合させて得られる架橋構造を有する架橋型ポリアセタールコポリマーも用いることができる。さらに、両末端または片末端に水酸基などの官能基を有する化合物、例えばポリアルキレングリコールの存在下、ホルムアルデヒド単量体又はホルムアルデヒドの環状オリゴマーを重合して得られるブロック成分を有するブロック型ポリアセタールホモポリマーや、同じく両末端または片末端に水酸基などの官能基を有する化合物、例えば水素添加ポリブタジエングリコールの存在下、ホルムアルデヒド単量体又はその3量体（トリオキサン）や4量体（テトラオキサン）等のホルムアルデヒドの環状オリゴマーと環状エーテルや環状ホルマールとを共重合させて得られるブロック成分を有するブロック型ポリアセタールコポリマーも用いることができる。本発明において、上記ポリアセタール樹脂は一種類、もしくは二種類以上の混合物で用いても差し支えない。

#### 【0012】

上記ポリアセタール樹脂のうち、剛性、靱性、熱安定性のバランスに優れるといった観点から、ポリアセタール樹脂（A）としては、コモノマー成分がランダムに結合したランダム型、ブロック型、分岐型または架橋型のポリアセタールコポリマーおよびこれらの混合物が好ましく、さらにコストの観点からランダム型、ブロック型のポリアセタールコポリマーがより好ましい。

#### 【0013】

本発明において、ポリアセタール樹脂（A）の製造方法としては公知のポリアセタール樹脂の製造方法をとることができ、特に限定されるものではない。例えば、前記ポリアセタールホモポリマーの場合、高純度のホルムアルデヒドを有機アミン、有機あるいは無機の錫化合物、金属水酸化物のような塩基性重合触媒を含有する有機溶媒中に導入して重合し、重合体を濾別した後、無水酢酸中、酢酸ナトリウムの存在下で加熱してポリマー末端をアセチル化して製造する方法をあげることができる。

#### 【0014】

また、前記ポリアセタールコポリマーの場合、高純度のトリオキサンおよび、エチレンオキシドや1, 3-ジオキソランなどの共重合成分、分子量調整用の連鎖移動剤をシクロヘキサンのような有機溶媒中に導入し、三弗化ホウ素ジエチルエーテル錯体のようなルイス酸等の重合触媒を用いてカチオン重合した後、触媒の失活と末端基の安定化をおこなうことによる製造方法、あるいは溶媒を全く使用せずに、コニーダー、2軸スクリュウ式連続押出混練機、2軸パドル型連続混合機等のセルフクリーニング型押出混練機の中へトリオキサン、共重合成分、分子量調整用の連鎖移動剤および触媒を導入して塊状重合した後さらに水酸化コリン蟻酸塩等の第4級アンモニウム化合物を添加して不安定末端を分解除去して製造する方法等をあげることができる。

#### 【0015】

上記ポリアセタール樹脂のメルトフローインデックスMFI（ASTM-D1238で測定）は、加工性の観点から、好ましくは0.1g/10分~150g/10分、さらに好ましくは0.5g/10分~130g/10分、最も好ましくは1g/10分~100g/10分である。

#### 【0016】

本発明で用いられるカルシウムの無機化合物（B）とは、カルシウムのカルボン酸塩等、有機成分由来の炭素を含まないカルシウムの無機塩類、無機化合物類であり、具体的には、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム（D）、硫酸カルシウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、珪酸カルシウム、ヒドロキシアパタイト、フッ化アパタイト

ト、リン酸八カルシウム、フッ化カルシウム、リン酸一水素カルシウム、リン酸二水素カルシウム、リン酸二水素カルシウム一水和物、二 $\alpha$ -及び $\beta$ -リン酸カルシウム、 $\alpha$ -及び $\beta$ -リン酸三カルシウム、リン酸四カルシウム、リン酸八カルシウム五水和物、亜リン酸カルシウム一水和物、次亜リン酸カルシウムをあげることができる。これらは一種類で用いてもよいし、二種類以上の混合物で用いてもよい。

#### 【0017】

このうち、熱安定性に優れ、より剛性、靱性に優れ、酸に対する耐性に優れたポリアセタール樹脂組成物を得るといった観点から、好ましいカルシウムの無機化合物(B)としては、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム(D)から選ばれた少なくとも一種類であり、さらに好ましくは炭酸カルシウム(D)である。

#### 【0018】

ここで、炭酸カルシウム(D)としては、例えば、コロイド状炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、乾式または湿式重質炭酸カルシウムをあげることができる。さらに、剛性、靱性、耐熱性、酸に対する耐性のバランスが優れているといった観点から、より好ましい炭酸カルシウム(D)としては平均粒径が $0.01\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ であり、かつ粒子の平均長径(L)と粒子の平均短径(d)の比である平均アスペクト比(L/d)が3以下の炭酸カルシウムである。

#### 【0019】

ここで、本発明では、炭酸カルシウムの粒子のうち、最も長い軸の長さを長径、それと対応する最も短い軸の長さを短径と定義して用いる。また、平均粒径、平均長径、平均短径、平均アスペクト比とは、単位体積中に長径 $L_i$ 、短径 $d_i$ の炭酸カルシウムが $N_i$ 個存在するとき、

$$\text{平均粒径} = \text{平均長径} = \Sigma L_i^2 N_i / \Sigma L_i N_i$$

$$\text{平均短径 } d = \Sigma d_i^2 N_i / \Sigma d_i N_i$$

平均アスペクト比 $L/d = (\Sigma L_i^2 N_i / \Sigma L_i N_i) / (\Sigma d_i^2 N_i / \Sigma d_i N_i)$ と定義して用いる。より具体的には、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて検査する炭酸カルシウムのサンプリングを行い、これを用いて粒子像を倍率1千倍から5万倍で撮影し、無作為に選んだ最低100個の炭酸カルシウムの粒子からそれぞれ長さを測定し求める。

#### 【0020】

さらに、ポリアセタール樹脂組成物の剛性、靱性に優れ、また酸に対する耐性に優れるといった観点から好ましい炭酸カルシウム(D)の平均粒径は $0.05\mu\text{m}\sim 0.8\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $0.10\mu\text{m}\sim 0.40\mu\text{m}$ であり、最も好ましくは $0.13\mu\text{m}\sim 0.20\mu\text{m}$ である。さらに、同様の理由から、好ましい平均アスペクト比は2.0以下であり、さらに好ましくは1.5以下であり、最も好ましくは1.3以下である。

#### 【0021】

また、炭酸カルシウム(D)は形状に関して特に限定されるものではなく、例えば、球状、立方体状、直方体状、紡錘状、円柱状、板状、針状、不定形およびこれらの混合物であってよい。ここで、形状は前記形状に数学上正確に分類されなくとも、類似的に分類されるものであってよい。なかでも、剛性、靱性に優れ、かつ酸に対する耐性に優れるといった観点から、好ましい形状としては、球状、立方体状、直方体状、不定形およびこれらの混合物であり、さらに好ましくは球状、立方体状、およびこれらの混合物であり、最も好ましくは球状、立方体状のいずれか単独で構成された形状である。これらの形状は平均粒径、平均アスペクト比を求めたときと同様に走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて炭酸カルシウムの粒子像を倍率1千倍から5万倍で撮影し、無作為に選んだ最低100個の炭酸カルシウムの粒子の形状観察から判断する。上記炭酸カルシウムは一種類で用いてもよいし、さらに二種類以上、例えば粒径や形状の異なるものを混合、併用して用いても差し支えない。

#### 【0022】

本発明で用いられるポリアルキレングリコール(C)とは、例えば第一のグループとし



て、アルキレングリコールをモノマーとする重縮合物あげることができる。具体的には、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールブロックポリマー等をあげることができる。

#### 【0023】

第二のグループとしては、第一のグループと脂肪族アルコールとのエーテル化合物である。具体的には、ポリエチレングリコールオレイルエーテル（エチレンオキサイド重合モル数5～50）、ポリエチレングリコールセチルエーテル（エチレンオキサイド重合モル数5～20）、ポリエチレングリコールステアシルエーテル（エチレンオキサイド重合モル数5～30）、ポリエチレングリコール라우リルエーテル（エチレンオキサイド重合モル数5～30）、ポリエチレングリコールトリデシルエーテル（エチレンオキサイド重合モル数5～30）、ポリエチレングリコールノニルフェニルエーテル（エチレンオキサイド重合モル数2～100）、ポリエチレングリコールオキチルフェニルエーテル（エチレンオキサイド重合モル数4～50）等をあげることができる。

#### 【0024】

第三のグループとしては、第一のグループと高級脂肪酸とのエステル化合物である。具体的には、ポリエチレングリコールモノラウレート（エチレンオキサイド重合モル数2～30）、ポリエチレングリコールモノステアレート（エチレンオキサイド重合モル数2～50）、ポリエチレングリコールモノオレエート（エチレンオキサイド重合モル数2～10）等をあげることができる。

#### 【0025】

このうち、コスト的な観点から、好ましいポリアルキレングリコール（C）としては、ポリエチレングリコール、またはポリプロピレングリコールをあげることができる。さらに酸に対する耐性に優れるといった観点から好ましい平均分子量としては6000～45000であり、さらに好ましくは10000～35000であり、さらに好ましくは15000～25000である。

#### 【0026】

本発明のポリアセタール樹脂組成物は、ポリアセタール樹脂（A）100質量部に対し、カルシウムの無機化合物（B）0.1～100質量部、ポリアルキレングリコール（C）0.1～10質量部含有することを特徴とする。上記範囲内であれば剛性、靱性に優れ、さらに酸に対する耐性に優れた樹脂組成物となる。ここで、ポリアセタール樹脂組成物が、よりよい剛性、酸に対する耐性を有するという観点から好ましいカルシウムの無機化合物（B）の含有量は、ポリアセタール樹脂（A）100質量部に対して5.0～80質量部であり、さらに好ましくは10質量部を超えて60質量部であり、さらに好ましくは15質量部を超えて50質量部であり、最も好ましくは20質量部を超えて40質量部である。また、同様の理由から、ポリアルキレングリコール（C）の含有量は、ポリアセタール樹脂（A）100質量部に対して0.3～5質量部であり、さらに好ましくは0.5～3質量部であり、最も好ましくは1.0～1.5質量部である。

#### 【0027】

本発明において、ポリアセタール樹脂組成物が、よりよい剛性、靱性、酸に対する耐性のバランスを有するという観点から、樹脂組成物中のカルシウムの無機化合物（B）が、最大凝集粒子径において好ましくは5 $\mu$ m以下、さらに好ましくは3 $\mu$ m以下、最も好ましくは2 $\mu$ m以下、さらに最も好ましくは1.0 $\mu$ m以下で分散していることである。さらに理想的にはカルシウム化合物の平均粒径で単分散していることである。ここで、最大凝集粒径とは、樹脂組成物中のカルシウムの無機化合物（B）の二次凝集をおこしている粒子の最大の大きさを表す。ここで、最大凝集粒子径は、樹脂組成物のペレットからASTM-D638のTYPE I試験片を成形し、この試験片の中央部、樹脂流動方向に垂直な面の薄片をマイクロトームなどによって切り出し、透過型電子顕微鏡（TEM）（例えば、写真倍率1.0万倍から5.0万倍の範囲で凝集の大きさに応じて選択）により観察し、その値の最大値を示す。

#### 【0028】

ここで、本発明のポリアセタール樹脂組成物中には、カルシウムの無機化合物 (B) を均一に分散させる目的で、添加された表面処理剤、付着剤または錯化剤が含まれていても良い。表面処理剤、付着剤または錯化剤とは、例えば「分散・凝集の解明と応用技術、1992年」(北原文雄監修・(株)テクノシステム発行)の232~237ページに記載されているようなアニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤などを用いることができる。また、アミノシラン、エポキシシラン等のシランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、さらには脂肪酸(飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸)、脂環族カルボン酸及び樹脂酸や金属石鹸をあげる。その際、好ましい表面処理剤、付着剤または錯化剤の添加量はカルシウムの無機化合物 (B) 100質量部に対して0.1~10質量部であり、さらに好ましくは0.5~5質量部であり、最も好ましくは1~3質量部である。

#### 【0029】

本発明のポリアセタール樹脂組成物の製造方法は、ポリアセタール樹脂 (A) を溶媒に溶解させた後にカルシウムの無機化合物 (B)、ポリアルキレングリコール (C) 各種成分またはその一部を添加、混合し、溶媒を除去する方法、ポリアセタール樹脂 (A) の加熱溶融物に各種成分またはその一部を添加、混合する方法、予め作成したカルシウムの無機化合物 (B)、ポリアルキレングリコール (C) 各種成分またはその一部をマスターバッチとして添加する方法、ポリアセタール樹脂 (A) の原料にカルシウムの無機化合物 (B)、ポリアルキレングリコール (C) 各種成分またはその一部を添加、混合した後にポリアセタールの重合をおこなう方法、またはこれらを組み合わせた方法など特に限定されるものではない。これらのうち、生産性に優れる観点から好ましい製造方法としてはポリアセタール樹脂の加熱溶融物にカルシウムの無機化合物 (B)、ポリアルキレングリコール (C) 各種成分を添加、混合する方法、すなわち溶融混練法をあげることができる。

#### 【0030】

上記溶融混練により製造する場合、その装置としては、一般に実用されている混練機が適用できる。例えば、一軸又は多軸混練押出機、ロール、バンバリーミキサー等を用いればよい。中でも、減圧装置、及びサイドフィーダー設備を装備した2軸押出機が最も好ましい。溶融混練の方法は、全成分を同時に混練する方法、あらかじめ予備混練したプレンド物を用いて混練する方法、更に押出機の途中から逐次、各成分をフィードし、混練する方法などをあげることができる。また、カルシウムの無機化合物 (B) をあらかじめ溶媒に分散させ、このスラリー状態で添加することも可能である。その場合、液体添加ポンプを用いてフィードすることも可能である。

#### 【0031】

溶融混練の条件は、特に制限されるものではないが、減圧度に関しては、0~0.07 Mpa が好ましい。混練の温度は、JISK7121に準じた示差走査熱量 (DSC) 測定で求まる融点又は軟化点より1~100℃高い温度が好ましい。より具体的には180度から240度である。混練機での切断速度は100 (SEC<sup>-1</sup>) 以上であることが好ましく、混練時の平均滞留時間は、1~15分が好ましい。樹脂組成物中の溶媒は1質量%以下であることが好ましい。上記範囲内であれば、生産性に優れ、得られるポリアセタール樹脂組成物の変色を抑える傾向にあり、剛性、靱性、耐酸性にすぐれた樹脂組成物を得ることができる。

#### 【0032】

上記製造方法において、ポリアセタール樹脂 (A)、カルシウムの無機化合物 (B)、ポリアルキレングリコール (C) のそれぞれの添加量は、本発明のポリアセタール樹脂組成物の組成、すなわちポリアセタール樹脂 (A) 100質量部に対して、カルシウムの無機化合物 (B) 0.1~100質量部、ポリアルキレングリコール (C) 0.1~10質量部の範囲内であれば差し支えない。ここで、ポリアセタール樹脂組成物が、よりよい剛性、靱性のバランスを有するという観点から好ましいカルシウムの無機化合物 (B) の添加量は、ポリアセタール樹脂 (A) 100質量部に対して5.0~80質量部であり、さらに好ましくは10質量部を超えて60質量部であり、さらに好ましくは15質量部

を超えて50質量部であり、最も好ましくは20質量部を超えて40質量部である。また、同様の理由から、ポリアルキレングリコール(C)の添加量は、ポリアセタール樹脂(A)100質量部に対して0.3~5質量部であり、さらに好ましくは0.5~3質量部であり、最も好ましくは1.0~1.5質量部である。

#### 【0033】

本発明において、本発明の目的を損なわない範囲で、更に適当な公知の添加剤を必要に応じて配合することができる。具体的には、酸化防止剤、熱安定剤、耐侯(光)安定剤、離型(潤滑)剤、結晶核剤、無機充填材、導電材、熱可塑性樹脂、および熱可塑性エラストマー、顔料などをあげることができる。

#### 【0034】

上記酸化防止剤は、例えば、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、ホスファイト系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤をあげることができ、中でもヒンダードフェノール系酸化防止剤がポリアセタール樹脂の酸化劣化を抑えるとともに変色がおこらない傾向にあり好ましい。

#### 【0035】

上記ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては例えば、*n*-オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、*n*-オクタデシル-3-(3'-メチル-5'-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、*n*-テトラデシル-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、1, 6-ヘキサンジオール-ビス-[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]、1, 4-ブタンジオール-ビス-[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]、トリエチレングリコール-ビス-[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]、テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]メタン、3, 9-ビス[2-{3-(3-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-プロピオニルオキシ}-1, 1-ジメチルエチル]2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン、N, N'-ビス-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオニルヘキサメチレンジアミン、N, N'-テトラメチレン-ビス-3-(3'-メチル-5'-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェノール)-プロピオニルジアミン、N, N'-ビス-[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェノール)-プロピオニル]ヒドラジン、N-サリチロイル-N'-サリチリデンヒドラジン、3-(N-サリチロイル)アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、N, N'-ビス[2-{3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオニルオキシ}エチル]オキシアミド等をあげることができる。中でもより好ましくは、トリエチレングリコール-ビス-[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]及びテトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]メタンである。これらは一種類、もしくは二種類以上の混合物で用いてもよい。

#### 【0036】

上記熱安定剤とは、ポリアセタール樹脂に熱がかかった場合、樹脂中に残留する、もしくは樹脂が分解して発生するホルムアルデヒド、およびホルムアルデヒドが酸化されて生じるギ酸を捕捉する捕捉剤であって、公知のものであれば特に限定されるものではない。

ホルムアルデヒドやギ酸の捕捉剤としては、(イ)ホルムアルデヒド反応性窒素を含む化合物および重合体、(ロ)アルカリ金属又はアルカリ土類金属(ただしカルシウム金属を除く)の水酸化物、無機酸塩、(ハ)カルボン酸塩およびアルコキシド等をあげることができる。

#### 【0037】

上記(イ)ホルムアルデヒド反応性窒素を含む化合物および重合体としては、(1)ジシアンジアミド、(2)アミノ置換トリアジン、(3)アミノ置換トリアジンとホルムアルデヒドとの共縮合物、(4)ポリアミド樹脂、(5)アクリルアミド及びその誘導体又

はアクリルアミドおよびその誘導体と他のビニルモノマーとを金属アルコラートの存在下で重合して得られる重合体、(6) アクリルアミド及びその誘導体又はアクリルアミド及びその誘導体と他のビニルモノマーとをラジカル重合の存在下で重合して得られる重合体、(7) アミン、アミド、尿素、ヒドラジン誘導体及びウレタン等窒素基を含有する化合物、および重合体などをあげることができる。

#### 【0038】

上記(2) アミノ置換トリアジンとしては、例えば、グアナミン(2, 4-ジアミノ-sym-トリアジン)、メラミン(2, 4, 6-トリアミノ-sym-トリアジン)、N-ブチルメラミン、N-フェニルメラミン、N, N-ジフェニルメラミン、N, N-ジアリルメラミン、N, N', N''-トリフェニルメラミン、N-メチロールメラミン、N, N'-ジメチロールメラミン、N, N', N''-トリメチロールメラミン、ベンゾグアナミン(2, 4-ジアミノ-6-フェニル-sym-トリアジン)、2, 4-ジアミノ-6-メチル-sym-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-ブチル-sym-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-ベンジルオキシ-sym-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-ブトキシ-sym-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-シクロヘキシル-sym-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-クロロ-sym-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-メルカプト-sym-トリアジン、2, 4-ジオキシ-6-アミノ-sym-トリアジン(アメライト)、2-オキシ-4, 6-ジアミノ-sym-トリアジン(アメリン)、N, N', N''-テトラシアノエチルベンゾグアナミン等をあげることができる。

#### 【0039】

上記(3) アミノ置換トリアジンとホルムアルデヒドとの共縮合物としては、例えば、メラミン-ホルムアルデヒド重縮合物等がある。これらの中で、ジシアンジアミド、メラミン及びメラミン-ホルムアルデヒド重縮合物が好ましい。

上記(4) ポリアミド樹脂としてはポリアミド46、ポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド610、ポリアミド612、ポリアミド12等及びこれらの共重合体、例えば、ポリアミド6/66、ポリアミド6/66/610、ポリアミド6/612、または混合物(ブレンド品)をあげることができる。

#### 【0040】

上記(5) アクリルアミド及びその誘導体又はアクリルアミドおよびその誘導体と他のビニルモノマーとを金属アルコラートの存在下で重合して得られる重合体としては、ポリ-β-アラニン共重合体をあげることができる。これらのポリマーは特公平6-12259号、特公平5-87096号、特公平5-47568号及び特開平3-234729号の各公報記載の方法で製造することができる。

#### 【0041】

上記(6) アクリルアミド及びその誘導体又はアクリルアミド及びその誘導体と他のビニルモノマーとをラジカル重合の存在下で重合して得られる重合体は、特開平3-28260号公報記載の方法で製造することができる。

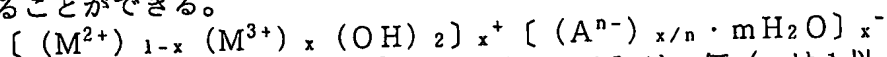
#### 【0042】

上記(ロ) アルカリ金属又はアルカリ土類金属(ただしカルシウムを除く)の水酸化物、無機酸塩、カルボン酸塩およびアルコキシドとしては、例えば、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムもしくはバリウムなどの水酸化物、該金属の炭酸塩、りん酸塩、けい酸塩、ほう酸塩、カルボン酸塩、さらには層状複水酸化物をあげることができる。該カルボン酸塩のカルボン酸は、脂肪族酸(飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸)、脂環族カルボン酸、芳香族カルボン酸などをあげることができるが、熱安定性にすぐれ、またポリアセタールへの分散性に優れるといった観点から10~36個の炭素原子を有する脂肪酸(飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸)が好ましく、これらの脂肪酸はヒドロキシル基で置換されていてもよい。上記飽和脂環族カルボン酸としては、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘニン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸、セロプラスチン酸をあげることができる。上記不飽和脂環族カルボン酸は、ウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン酸、セトレイン酸、エルカ

酸、ブラシジン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、プロピオール酸、ステアロール酸などをあげることができる。また、アルコキシドとして、上記金属のメトキシド、エトキシドなどをあげることができる。

#### 【0043】

上記層状複水酸化物としては例えば下記一般式で表されるハイドロタルサイト類をあげることができる。



[式中、 $M^{2+}$ は2価金属、 $M^{3+}$ は3価金属、 $A^{n-}$ は $n$ 価( $n$ は1以上の整数)のアニオン表わし、 $x$ は、 $0 < x \leq 0.33$ の範囲にあり、 $m$ は正の数である。]

#### 【0044】

一般式(1)において、 $M^{2+}$ の例としては $Mg^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 等、 $M^{3+}$ の例としては、 $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Co^{3+}$ 、 $In^{3+}$ 等、 $A^{n-}$ の例としては、 $OH^-$ 、 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $CO_3^{2-}$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $Fe(CN)_6^{3-}$ 、 $CH_3COO^-$ 、シュウ酸イオン、サリチル酸イオン等をあげることができる。特に好ましい例としては $CO_3^{2-}$ 、 $OH^-$ をあげることができる。具体例としては、 $Mg_{0.75}Al_{10.25}(OH)_2(CO_3)_{0.125} \cdot 0.5H_2O$ で示される天然ハイドロタルサイト、 $Mg_{4.5}Al_{12}(OH)_{13}CO_3 \cdot 3.5H_2O$ 、 $Mg_{4.3}Al_{12}(OH)_{12} \cdot 6CO_3$ 等で示される合成ハイドロタルサイトをあげることができる。これらのハイドロタルサイト類は一種類、もしくは二種類以上の混合物で用いてもよい。

#### 【0045】

上記耐候(光)安定剤としては、(イ)ベンゾトリアゾール系物質、(ロ)シュウ酸アニリド系物質および(ハ)ヒンダードアミン系物質をあげることができる。上記(イ)ベンゾトリアゾール系物質としては、例えば2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3,5-ジ-*i*-ソアミルフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3,5-ビス-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール等が挙げられ、好ましくは2-[2'-ヒドロキシ-3,5-ビス-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルフェニル]ベンゾトリアゾールである。

#### 【0046】

上記(ロ)シュウ酸アニリド系物質としては、例えば、2-エトキシ-2'-エチルオキザリリックアシッドビスアニリド、2-エトキシ-5-*t*-ブチル-2'-エチルオキザリリックアシッドビスアニリド、2-エトキシ-3'-ドデシルオキザリリックアシッドビスアニリド等をあげることができる。これらの物質はそれぞれ単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

#### 【0047】

上記(ハ)ヒンダードアミン系物質としては、4-アセトキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ステアロイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-(フェニルアセトキシ)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-メトキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ステアリルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-シクロヘキシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ベンジルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-フェノキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-(エチルカルバモイルオキシ)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-(シクロヘキシルカルバモイルオキシ)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-(フェニルカルバモイルオキシ)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジン)-カーボネート、ビス(

2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-オキサレート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-マロネート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-セバケート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-アジペート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-テレフタレート、1, 2-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジジオキシ)-エタン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジジオキシ)-p-キシレン、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)トリレン-2, 4-ジカルバメート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-ヘキサメチレン-1, 6-ジカルバメート、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-ベンゼン-1, 3, 5-トリカルボキシレート、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-ベンゼン-1, 3, 4-トリカルボキシレート等が挙げられ、好ましくはビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-セバケートである。上記ヒンダードアミン系物質は一種類、または二種類以上混合して用いても良い。また上記ベンゾトリアゾール系物質、シュウ酸アニリド系物質とヒンダードアミン系物質の組合せが最も好ましい。

#### 【0048】

前記離型(潤滑)剤として、一価アルコール、およびアルコールと脂肪酸のエステル、アルコールとジカルボン酸とのエステル、脂肪酸アミド、平均重合度が10~500であるオレフィン化合物、シリコンオイル等をあげることができる。例えば1価アルコールの例としては、オクチルアルコール、カプリルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ラウリルアルコール、トリデシルアルコール、ミリスチルアルコール、ペンタデシルアルコール、セチルアルコール、ヘプタデシルアルコール、ステアシルアルコール、オレイルアルコール、ノナデシルアルコール、エイコシルアルコール、ペヘニルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコール、2-ヘキシルデカノール、2-イソヘプチルイシウンデカノール、2-オクチルドデカノール、2-デシルテトラデカノール、2-ラチルステアリンアルコール、ユニリンアルコールをあげることができる。アルコールと脂肪酸のエステルとしては脂肪酸化合物の内、好ましくはパルミチン酸、ステアリン酸、ペヘン酸、モンタン酸から選ばれた脂肪酸とグリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビタン、ソルビトールから選ばれた多価アルコールとから誘導された脂肪酸エステルがある。

#### 【0049】

これらの脂肪酸エステル化合物の水酸基は有っても良いし、無くても良い。例えば、モノエステルであってもジエステル、トリエステルで有っても良い。またホウ酸等で水酸基が封鎖されていても良い。好ましい脂肪酸エステルとしては、例えばグリセリンモノパルミテート、グリセリンジパルミテート、グリセリントリパルミテート、グリセリンモノステアレート、グリセリンジステアレート、グリセリントリステアレート、グリセリンモノペヘネート、グリセリンジペヘネート、グリセリントリペヘネート、グリセリンモノモンタネート、グリセリンジモンタネート、グリセリントリモンタネート、ペンタエリスリトールモノパルミテート、ペンタエリスリトールジパルミテート、ペンタエリスリトールトリパルミテート、ペンタエリスリトールテトラパルミテート、ペンタエリスリトールトリステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレート、ペンタエリスリトールモノペヘネート、ペンタエリスリトールジペヘネート、ペンタエリスリトールトリペヘネート、ペンタエリスリトールテトラペヘネート、ペンタエリスリトールモノモンタネート、ペンタエリスリトールジモンタネート、ペンタエリスリトールトリモンタネート、ペンタエリスリトールテトラモンタネート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンジパルミテート、ソルビタントリパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンジステアレート、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノペヘネート、ソルビタンジペヘネート、ソルビタントリペヘネート、ソルビタンモノモンタネート、ソルビタンジモンタネート、ソルビタントリモンタネート、ソルビトールモノパルミテート、ソルビトールジパルミテート、

ト、ソルビトールトリパルミテート、ソルビトールモノステアレート、ソルビトールジステアレート、ソルビトールトリステアレート、ソルビトールモノベヘネート、ソルビトールジベヘネート、ソルビトールトリベヘネート、ソルビトールモノモンタネート、ソルビトールジモンタネート、ソルビトールトリモンタネートである。

#### 【0050】

また、ホウ酸等で水酸基を封鎖した脂肪族エステル化合物としてグリセリンモノ脂肪酸エステル、ホウ酸エステルもあげられる。アルコールとジカルボン酸のエステルは、アルコールとしてメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、*n*-アミルアルコール、2-ペンタノール、*n*-ヘプチルアルコール、*n*-オクチルアルコール、*n*-ノニルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール等の飽和・不飽和アルコールと、ジカルボン酸としてシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカニン酸、ブラシリン酸、マレイン酸、フマル酸、グルタコン酸等とのモノエステル、ジエステルである。

#### 【0051】

脂肪酸アミドとしては、炭素数16以上の脂肪族カルボン酸と脂肪族アミンもしくは脂肪族ジアミンよりなる脂肪族アミド化合物が用いられる。かかる脂肪族アミドを構成するカルボン酸としては、パルミチン酸、イソパルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸、セトレイン酸、エルカ酸等をあげることができる。また、アミンおよびジアミンとしてはアンモニア、エチレンジアミン等をあげることができる。かかるアミド化合物の例としてはステアリルアミド、パルミチルアミド、オレイルアミド、メチレンビスステアロアミド、エチレンビスステアロアミド、エチレンビスオレイルアミド等をあげることができる。

#### 【0052】

平均重合度が10～500であるオレフィン化合物とは下記一般式で示される化合物である。



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は水素、アルキル基、アリール基、エーテル基より選ばれ、各々同一でも異なっても良い。 $n$ は平均重合度で10～500である。)

アルキル基としては、例えばエチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ラウリル基、セチル基、ステアリル基等であり、アリール基としては、例えばフェニル基、*p*-ブチルフェニル基、*p*-オクチルフェニル基、*p*-ノニルフェニル基、ベンジル基、*p*-ブチルベンジル基、トリル基、キシリル基等がある。またエーテル基としては例えばエチルエーテル基、プロピルエーテル基、ブチルエーテル基等がある。

#### 【0053】

具体的にオレフィン化合物を構成するモノマーとしてはエチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブチレン、1-ペンテン、2-ペンテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテン、1-ヘキセン、2, 3-ジメチル-2-ブテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン等で表されるオレフィン系モノマー、又は、アレン、1, 2-ブタジエン、1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 4-ペンタジエン、1, 5-ヘキサジエン、シクロペンタジエン等で表されるジオレフィン系モノマーがある。これらオレフィン系モノマー、ジオレフィン系モノマーの2種以上を共重合して得られる化合物であつてもかまわない。

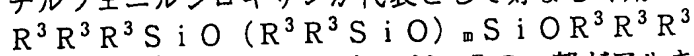
#### 【0054】

オレフィン化合物がジオレフィン系モノマーを重合して得られる化合物である場合は熱安定性向上の観点から慣用の水素添加法を用いて炭素-炭素不飽和結合を極力少なくしたオレフィン化合物を用いる方が好ましい。オレフィン化合物を構成するオレフィン単位が平均重合度  $n$  は10～500の間にある必要があり、好ましくは15～300の範囲であ

る。平均重合度  $n$  が 10 より小さい場合は長期の潤滑特性が低下すると共に金型汚染性へも悪影響を与えるため好ましくない。 $n$  が 500 より大きい場合は、初期の潤滑特性が大きく低下するため好ましくない。

#### 【0055】

上記シリコンオイルとしては下記一般式で示されるポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサンが代表として好ましく用いられる。



(式中、 $\text{R}^3$  はメチル基であるが、その一部がアルキル基、フェニル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化フェニル基、ポリアルキレングリコール等であっても良い。)

また、ジメチルシロキサンのメチル基の一部が、クロロフェニル基に代表されるハロゲン化フェニル基、C8以上のアルキル基、ポリエチレングリコール含有基、C8以上の脂肪族カルボン酸の誘導体である高級脂肪族エステル基、トリフルオロメチル基に代表されるハロゲン化アルキル基などの各種置換基に代替された変性ポリオルガノシロキサンについても使用可能である。本発明において用いられるシリコンオイルは動粘度 (25℃) が 100~10万 cSt の範囲のものが好ましい。

#### 【0056】

前記結晶核剤、無機充填剤としては繊維状、粉粒子状、板状及び中空状の充填剤をあげることができる。繊維状充填剤としては、例えばガラス繊維、アスベスト繊維、炭素繊維、シリコン繊維、シリカ・アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化硼素繊維、窒化硅素繊維、硼素繊維、チタン酸カリウム繊維、さらにステンレス、アルミニウム、チタン、銅、真鍮等の金属繊維等の無機質繊維があげることができる。また、繊維長の短いチタン酸カリウムウイスキー、酸化亜鉛ウイスキー等のウイスキー類も含まれる。なお、芳香族ポリアミド樹脂、フッ素樹脂、アクリル樹脂等の高融点有機繊維状物質も使用する事が出来る。

#### 【0057】

粉粒子状充填剤としては、例えば、カーボンブラック、シリカ、石英粉末、ガラスビーズ、ガラス粉、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、カオリン、タルク、クレイ、珪藻土、ウォラストナイトの如き珪酸塩、酸化鉄、酸化チタン、アルミナの如き金属酸化物、硫酸カルシウム、硫酸バリウムの如き金属硫酸塩、炭酸マグネシウム、ドロマイト等の炭酸塩、その他炭化珪素、窒化珪素、窒化硼素、各種金属粉末等をあげることができる。板状充填剤としてはマイカ、ガラスフレーク、各種金属箔があげられる。中空状充填剤としては、ガラスバルーン、シリカバルーン、シラスバルーン、金属バルーン等をあげることができる。これらの充填剤は 1 種又は 2 種以上を併用して使用することが可能である。これらの充填剤は表面処理されたもの、未表面処理のもの、何れも使用可能であるが、成形表面の平滑性、機械的特性の面から表面処理の施されたものの使用のほうが好ましい場合がある。表面処理剤としては従来公知のものが使用可能である。例えば、シラン系、チタネート系、アルミニウム系、ジルコニウム系等の各種カップリング処理剤が使用できる。具体的には N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリスステアロイルチタネート、ジイソプロポキシアンモニウムエチルアセテート、n-ブチルジルコネート等が挙げられる。

。

#### 【0058】

上記顔料としては、無機顔料及び有機顔料がある。無機顔料とは樹脂の着色用として一般的に使用されているものをいい、例えば、硫化亜鉛、酸化亜鉛、酸化チタン、硫酸バリウム、チタンイエロー、酸化鉄、群青、コバルトブルー、燃成顔料、炭酸塩、りん酸塩、酢酸塩やカーボンブラック、アセチレンブラック、ランプブラック等をいい、有機顔料とは縮合アゾ系、イソインドリン系、モノアゾ系、ジアゾ系、ポリアゾ系、アンスラキノン系、複素環系、ペンノン系、キナクリドン系、チオインジゴ系、ペリレン系、ジオキサジン系、フタロシアニン系等の顔料である。

#### 【0059】

本発明のポリアセタール樹脂組成物は、剛性、靱性に優れ、さらに酸に対する耐性に優



れており、酸性物質との接触がある成形部品に使用するものである。ここで、酸性物質とは例えば、塩素、硫黄等に起因する塩酸、次亜塩素酸、硫酸、亜硫酸等の無機物、およびカルボン酸等に起因する、酢酸、ギ酸等の有機物であり、これらは水、アルコール、有機溶媒等に含まれるものをさしている。上記成形部品としてより具体的にあげると、水回り、ガソリン、ディーゼル燃料回りの部品であり、ガソリントank、フュエルポンプモジュール、バルブ類、ガソリントankフランジ等に代表される燃料廻り部品、洗面台及び、排水口及び、排水栓開閉機構部品、散水用のノズル及び、散水ホース接続ジョイント、スポーツ用品などをあげることができる。このなかでも本発明のポリアセタール樹脂組成物は特に硫黄酸化物に対する耐性により優れており、かつ剛性、靱性に優れるため、好ましい成形部品としてはガソリン、ディーゼル燃料回りの部品である、ガソリントank、フュエルポンプモジュール、バルブ類、ガソリントankフランジ等である。

#### 【0060】

##### [実施例]

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。なお、以下の実施例、比較例において記載した評価は、以下の方法により実施した。

(1) メルトフローインデックス (MFI: g/10分)

ASTM-D1238により東洋精機(株)製のMELT INDEXERを用いて190℃、2160gの条件下で測定した。

#### 【0061】

(2) 走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察

炭酸カルシウムの粒子の平均粒径、平均アスペクト比(平均長径および平均短径の測定)および形状の観察には以下の装置を用いて求めた。

ファインコーター: 日本電子(株)製JFC-1600

コーティング条件は30mA、60秒間で行った。

走査型電子顕微鏡: 日本電子(株)製JSM-6700F

測定条件は加速電圧9.00kV、印加電流10.0μAで行った。

平均粒径は、得られた粒子像から無作為に選択した最低100個の粒子についてそれぞれの長径を計測し、 $\text{平均粒径} = \text{平均長径} = \frac{\sum L_i^2 N_i}{\sum L_i N_i}$ の式に従って求めた。平均アスペクト比は、得られた粒子像から無作為に選択した最低100個の粒子についてそれぞれの長径、短径を計測し、 $\text{平均長径} = \frac{\sum L_i^2 N_i}{\sum L_i N_i}$ 、 $\text{平均短径} d = \frac{\sum d_i^2 N_i}{\sum d_i N_i}$ 、 $\text{平均アスペクト比} L/d = (\sum L_i^2 N_i / \sum L_i N_i) / (\sum d_i^2 N_i / \sum d_i N_i)$ の式に従って求めた。

#### 【0062】

(3) 無機灰分の含有量(質量部/100質量部ポリアセタール樹脂組成物)

ポリアセタール樹脂組成物を80±10℃で8時間乾燥し冷却する。磁器のルツボに、乾燥した樹脂組成物を1gとり、550±10℃の電気炉で60分間灰化し、冷却後、その質量をはかり、無機灰分の含有量を定量した。

#### 【0063】

(4) 透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察

炭酸カルシウムの最大凝集粒子径の観察

射出成形機(住友重機械工業(株)製SH-75)を用いて、シリンダー温度200℃、金型温度70℃に設定し、射出15秒、冷却25秒の射出成形条件でASTM-D638のTYPE I試験片を成形し、Reichert-Nissei製クライオミクロトームを用いて試験片の中央部、樹脂流動方向に垂直な面から約50nmの超薄切片を作成した。透過型電子顕微鏡(TEM)観察は、日立製作所(株)製HF-2000を用いて、3.0万倍の明視野像を撮影し、二次凝集粒子各々についてその最大の大きさを測定し、その値の最大値を最大凝集粒子径とした。ただし、凝集を形成する各粒子の大きさが、添加した炭酸カルシウムの平均粒径よりも明らかに大きい場合は他の添加剤であると判断し、測定からはずした。

#### 【0064】

## (5) ポリアセタール樹脂組成物の物性

射出成形機(住友重機械工業(株)製SH-75)を用いて、シリンダー温度200℃、金型温度70℃に設定し、射出15秒、冷却25秒の射出成形条件で評価用ダンベル片、短冊片を得た。

(5-1) 曲げ弾性率(GPa)および曲げ強度(MPa)

ASTM D790に準じて行った。

(5-2) 引張り強度(MPa)および引張り伸度(%)

ASTM D638に準じて行った。

(5-3) ノッチ付きIzod衝撃強度

ASTM D256に準じて行った。

## 【0065】

(5-4-1) 耐酸性試験(a)

射出成形機(住友重機械工業(株)製SH-75)を用いて、シリンダー温度200℃、金型温度70℃に設定し、射出15秒、冷却25秒の射出成形条件でJIS3号タイプの評価用ダンベル片を得た。このダンベル片をガラス製耐圧ビンに入れ、ここに0.1Nギ酸水溶液と0.1N硫酸水溶液をそれぞれ等体積量まぜあわせて作成した混合水溶液を加えて密閉し、130±5℃で6時間加熱処理を行った。その後、ダンベル片を流水で洗浄し、23℃、湿度50%で48時間乾燥した。その際の質量減、引張り伸度保持率、引張り強度保持率を以下の式に従って算出した。

質量減=(試験後のダンベル片の質量)/(試験前のダンベル片の質量)×100(%)

引張り伸度または引張り強度保持率=(試験後の引張り伸度または引張り強度)/(試験前の引張り伸度または引張り強度)×100(%)

(5-4-2) 耐酸性試験(b)

酸として0.1N硫酸水溶液を使用した以外は(5-4-1)と同様の試験を行なった。

## 【0066】

また、実施例、比較例には下記成分を用いた。

## &lt;ポリアセタール樹脂&gt;

(a-1)

熱媒を通すことができるジャケット付きの2軸パドル型連続重合機を80℃に調整し、トリオキサンを4kg/h、モノマーとして1,3-ジオキソランを42.8g/h(トリオキサン1molに対して、1.3mol%)、連鎖移動剤としてメチラルを5.7g/h連続的に添加した。さらに、重合触媒として三フッ化硼素ジ-n-ブチルエーテラートを連続的に添加し、重合を行なった。重合機より排出されたポリアセタールをトリエチルアミン0.1%水溶液中に投入し重合触媒の失活を行なった。

## 【0067】

失活されたポリアセタールを遠心分離機でろ過した後、ポリアセタール100質量部に對して、第4級アンモニウム化合物として水酸化エチルコリン蟻酸塩(トリエチル-2-ヒドロキシエチルアンモニウムフォルメート)を含有した水溶液1質量部を添加して均一に混合した後120℃で乾燥した。水酸化エチルコリン蟻酸塩の添加量は、添加する水酸化エチルコリン蟻酸塩を含有した水溶液中の水酸化エチルコリン蟻酸塩の濃度を調整することにより行い、窒素量に換算して20質量ppmとした。乾燥後、ベント付き2軸スクリー式押出機に供給し、押出機中の熔融しているポリアセタール100質量部に対して水を0.5質量部添加し、押出機設定温度200℃、押出機における滞留時間7分で不安定末端部分の分解を行なった。不安定末端部分の分解されたポリアセタールは、ベント真空度20 Torrの条件下に脱揮され、押出機ダイス部よりストランドとして押出され、ペレタイズされた。得られたペレットのMFIは15.0g/10minであった。

## 【0068】

(a-2)

連鎖移動剤であるメチラルの連続添加量を5.1g/hとした以外は、a-1と全く同じ操作を行い、ポリアセタール樹脂を得た。得られたペレットのMFIは9.5g/10minであった。

0minであった。

【0069】

<カルシウムの無機化合物>

(b-1) 炭酸カルシウム 丸尾カルシウム (株) 製MSK-PO

平均長さ0.15 $\mu$ m アスペクト比1.0 立方体

(b-2) 炭酸カルシウム 白石工業 (株) 製Brilliant-15

平均長さ0.20 $\mu$ m アスペクト比1.0 立方体状

(b-3) 炭酸カルシウム 丸尾カルシウム (株) 製カルテックス5

平均長さ1 $\mu$ m アスペクト比1.0 不定形

(b-4) 炭酸カルシウム 丸尾カルシウム (株) 製スーパーS

平均長さ4 $\mu$ m アスペクト比1.0 不定形

(b-5) 炭酸カルシウム 白石工業 (株) 製R重炭

平均長さ40 $\mu$ m アスペクト比1.0 不定形

(b-6) 炭酸カルシウム 白石工業 (株) 製PC

平均長さ1.2 $\mu$ m アスペクト比2.5 紡錘状

【0070】

<ポリアルキレングリコール>

(c-1) ポリエチレングリコール PEG6000 (三洋化成 (株) 製分子量6000)

(c-2) ポリエチレングリコール PEG20000 (三洋化成 (株) 製分子量20000)

<分散剤>

ステアリン酸 (川研ファインケミカル (株) 製F-3)

その他の添加剤

<酸化防止剤>

トリエチレングリコールビス-[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート] (チバスベシヤルティケミカルズ (株) 製IRGANOX245)

【0071】

<熱安定剤>

ポリアミド66

50質量%のポリアミド66の原料 (ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との等モル塩) の水溶液300g作成した。さらに分子量調整用の酢酸0.744g (0.0124mol) とヘキサメチレンジアミン0.869g (0.0075mol) を加えて、攪拌機を有する容量500mlのオートクレーブに仕込み、55℃の温度で十分攪拌した。その後、窒素で置換した後、攪拌しながら温度を55℃から約270℃まで昇温した。この際、オートクレーブ内の圧力は、ゲージ圧にして約1.77Mpaになるが、圧力が1.77Mpa以上にならないよう水を系外に除去しながら加熱を約1時間続けた。その後、約1時間をかけ、圧力を大気圧まで降圧し、その後加熱を止め、系を密封してから一昼夜放置して室温まで冷却した。オートクレーブを開け、ポリマーを取出し、粉碎機により粉碎した。

ステアリン酸カルシウム (川研ファインケミカル (株) 製CS-2)

ハイドロタルサイト $Mg_4.3Al_2(OH)_{12} \cdot 6CO_3$  (協和化学工業 (株) 製DHT-4C)

<離型剤>

エチレングリコールジステアレート (日本油脂 (株) 製ユニスターE275)

【0072】

[実施例1~13、比較例1~4]

表1, 2に示した割合で各成分を計量、混合し、二軸押し出し機 (池貝 (株) 製PCM-30) を用いて、押出機のトップから配合して熔融混練し、それぞれポリアセタール樹

脂組成物を得た。その際、溶融混練条件は温度 200 度、回転数 150 rpm で行った。  
評価結果を表 1、2 に示す。

表 1、2 から明らかなように本発明のポリアセタール樹脂組成物は、剛性、靱性、酸に対する耐性に優れていることがわかる。

【0073】

【表1】

表1

	単位	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3
ポリアセタール樹脂 (A)	種類	a-1	a-1	a-1	a-1	a-1	a-1	a-1	a-1	a-1	a-1
	質量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
カルシウムの無機化合物 (B)	種類	b-1	b-1	b-1	b-1	b-1	b-2	b-2	-	-	b-1
	質量部	20	20	20	30	40	20	30	0	0	20
ポリアルキレングリコール (C)	種類	c-1	c-2	c-2	c-2	c-2	c-2	c-2	-	c-2	-
	質量部	1.0	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0	1.0	0
その他の添加											
ステアリン酸	質量部	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
IRGANOX 245	質量部	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
ポリアミド66	質量部	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025
ステアリン酸カルシウム	質量部	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
ハイドロタルサイト	質量部	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
エチレングリコールジステアレート	質量部	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
樹脂組成物の特徴											
無機成分	%	16.4	16.4	16.4	22.8	28.1	16.4	22.8	0	0	16.4
最大凝集粒子径	μm	0.20	0.18	0.20	0.31	0.47	0.34	0.45	-	-	0.23
曲げ弾性率	GPa	3.0	3.0	2.9	3.2	3.5	3.0	3.3	2.7	2.6	3.3
曲げ強度	MPa	84	87	84	82	80	82	81	90	85	91
引張強度	MPa	45	48	46	41	40	46	42	62	60	51
引張伸び	%	60	69	65	40	31	54	50	42	43	39
ノッチ付き Izod	(J/m)	60	57	62	53	50	65	64	38	42	53
耐酸試験 (a)											
重量減	%	7.2	7.0	6.9	5.6	3.7	7.1	6.0	31.6	25.8	8.9
引っぱり強度保持率	%	93	93	95	98	95	98	98	64	76	93
引っぱり強度保持率	%	18	32	29	36	26	38	24	12	25	37
耐酸試験 (b)											
重量減	%	14.0	12.1	11.6	12.1	11.5	11.5	11.0	16.4	15.8	15
引っぱり強度保持率	%	90	91	93	94	92	95	96	77	80	88
引っぱり強度保持率	%	13	15	16	18	20	18	21	11	11	14

【0074】

【表2】

	単位	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	比較例 4
ポリアセタール樹脂 (A)	種類	a-2	a-2	a-2	a-2	a-2	a-2	a-2
	質量部	100	100	100	100	100	100	100
カルシウムの無機化合物 (B)	種類	b-1	b-2	b-3	b-4	b-5	b-6	-
	質量部	20	20	20	20	20	20	0
ポリアルキレングリコー (C)	種類	c-2	c-2	c-2	c-2	c-2	c-2	-
	質量部	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0
その他の添加								
ステアリン酸	質量部	0	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0
IRGANOX245	質量部	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
ポリアミド66	質量部	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025
ステアリン酸カルシウム	質量部	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
ハイドロタルサイト	質量部	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
エチレングリコールジステアレート	質量部	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
樹脂組成物の特徴								
無機成分	%	16.4	16.4	16.4	16.4	16.4	16.4	0
最大凝集粒子径	μm	0.20	0.29	1.75	8.3	110	2.8	-
曲げ弾性率	GPa	2.87	2.95	2.84	2.80	2.76	2.85	2.7
曲げ強度	MPa	83	86	83	83	82	86	92
引張強度	MPa	57	57	58	57	56	57	62
引張伸び	%	38	40	36	24	21	39	37
ノッチ付き Izod	(J/m)	63	65	63	35	35	60	50
耐酸試験 (a)								
重量減	%	9.1	9.2	9.3	10.7	10.8	9.2	35.2
引っぱり強度保持率	%	92	92	92	91	91	92	79
引っぱり強度保持率	%	28	44	24	38	42	22	19

表2

## 【産業上の利用可能性】

【0075】

本発明の耐酸性ポリアセタール樹脂組成物は、剛性、韌性に優れ、さらに酸に対する耐性に優れているため、酸性物質との接触がある成形部品に好適に用いることができる。酸性物質との接触がある成形部品としては、例えば、水回り、ガソリン、ディーゼル燃料回りの部品が挙げられ、具体的には、ガソリントank、フュエルポンプモジュール、バルブ類、ガソリントankフランジ等に代表される燃料廻り部品、洗面台及び、排水口及び、排水栓開閉機構部品、散水用のノズル及び、散水ホース接続ジョイント、スポーツ用品などに優れており、かつ剛性、韌性に優れるため、ガソリン、ディーゼル燃料回りの部品であ

るガソリントank、フエelpontpモジュール、バルプ類、ガソリントankフランジ等に  
好適である。

**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】** 剛性、靱性に優れ、かつ酸に対する耐性に優れた、酸性物質との接触がある成形部品に用いられる耐酸性ポリアセタール樹脂組成物並びにその成形品を提供する。

**【解決手段】** ポリアセタール樹脂 (A) 100質量部に対して、カルシウムの無機化合物 (B) 0.1～100質量部、ポリアルキレングリコール (C) 0.1～10質量部含有するポリアセタール樹脂組成物およびその成形品。

**【選択図】** 選択図なし



認定・付加情報

特許出願の番号	特願2004-091048
受付番号	50400501567
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成16年 3月29日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成16年 3月26日

特願 2004-091048

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[303046314]

1. 変更年月日

2003年 8月20日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区有楽町一丁目1番2号

氏 名

旭化成ケミカルズ株式会社